

## ÜBER DIE PROGRAMMIERUNG DES EINTRITTSDRUCKES VOM TRÄGERGAS IN DER GASCHROMATOGRAPHIE

L. MÁZOR, J. BALLA UND J. TAKÁCS

*Institut für Allgemeine Chemie, Technische Universität, Budapest (Ungarn)*

(Eingegangen den 6. April 1965)

Die Analyse von Gemischen, in denen sich die Siedepunkte der Fraktionen innerhalb breiter Grenzen bewegen, ist wegen der Wahl der Analysentemperatur ziemlich kompliziert. Bei hoher Temperatur ist die Trennung der leichten Komponenten umständlich, hingegen zeigen bei niedriger Temperatur die schweren Komponenten sehr grosse Retentionszeit und sind deshalb sehr verwischt. Die Ergebnisse der Analyse eines solchen Gemisches erhält man unter isothermen Verhältnissen höchstens nach bei 3-4 verschiedenen Temperaturen unternommenen Versuchen<sup>1</sup>. Diese Schwierigkeit lässt sich einerseits durch Thermochromatographie<sup>2</sup>, andererseits durch programmierte Heizung beheben<sup>3</sup>. Beide Methoden haben jedoch neben manchen Vorteilen den grossen Nachteil, dass sie an den handelsüblichen isothermischen Gaschromatographen unter den ursprünglichen Gegebenheiten nur in sehr beschränktem Umfang durchgeführt werden können.

Da wir oft die Aufgabe hatten, Gemische von breiten Siedepunktgrenzen zu analysieren, jedoch nur über isothermische Gaschromatographie verfügten, haben wir erst untersucht, ob sich nicht entsprechende Ergebnisse unter isothermen Verhältnissen durch Programmierung des Trägergases erhalten liessen<sup>4</sup>. Als Ausgangspunkt diente die folgende bekannte Gleichung<sup>4</sup>:

$$V_N = 3/2 \left[ \frac{(\rho_{be}/\rho_{kl})^2 - 1}{(\rho_{be}/\rho_{kl})^3 - 1} \right] \cdot (t_R - t_c) \cdot F_c \quad (1)$$

wobei  $V_N$  das Netto-Retentionsvolumen,  $\rho_{be}$  den eintretenden und  $\rho_{kl}$  den austretenden Druck des Trägergases,  $t_R$  die Retentionszeit der Komponente,  $t_c$  die Retentionszeit von Luft (Argon) und  $F_c$  die Volumengeschwindigkeit des Trägergases beim Austrittsort der Säule gemessenen Temperatur und Druck bedeuten.

Es wurde festgestellt (Gleichung 1), dass  $t_R$  unter übrigens konstanten Verhältnissen nicht nur von dem relativen Druckabfall ( $\rho_{be}/\rho_{kl}$ ) sondern auch von  $c_L$  (linearer Gasgeschwindigkeit am Austrittsort) abhängig ist<sup>5</sup>. Gemäss Gleichung (2)

$$c_L = \frac{K}{2\eta L} \rho_{kl} \left[ \left( \frac{\rho_{be}}{\rho_{kl}} \right)^2 - 1 \right] \quad (2)$$

ist  $c_L$  nicht nur vom Druckabfall sondern auch vom Wert  $\rho_{kl}$  abhängig. In der 2. Gleichung ist  $K$  die Permeabilität,  $\eta$  die innere Reibung des Gases,  $L$  die Länge der Säule. Auf Grund dieser wohlbekannten Zusammenhänge gingen wir zur Program-

mierung, meistens zur Erhöhung, des Eintrittsdruckes des Trägergases über. Zu den Versuchen diente ein isothermischer Gaschromatograph (Carlo Erba Fractovap Modell C) ohne Veränderung. Es musste allerdings in Betracht genommen werden, dass bei Erhöhung des relativen Druckabfalls auch die Ungleichmässigkeit des Druckabfalls zunimmt und zwar am meisten eben an diesem Ort der Säule, wo die letzte Trennung der aufeinander folgenden Komponenten erfolgen müsste, weshalb darauf geachtet wurde dass das Druckverhältnis immer zwischen den Werten von 1.0 und 2.5 blieb.

Als Trägergase dienten und Stickstoff und Wasserstoff. Mehrere künstliche Gemische wurden zusammengestellt, welche Komponenten von sehr entfernten Siedepunkten enthielten. Zur Errechnung von  $t_c$  wurde bei Wasserstoff als Trägergas die Luftzacke und bei Stickstoff die Argonzacke benützt. Zur Errechnung der Programmierung wurden einige einfache Zusammenhänge eingeführt:

$$V_N = \sum_{i=1}^{n+1} j_i \cdot t_{R_i} \cdot F_{c_i} - t_c \cdot j_1 \cdot F_{c_1} \quad (3)$$

wobei  $i$  die Zahl der Komponenten des Netto-Retentionsvolumens,  $j$  die Druckkorrektur,  $n$  die Zahl der während der Analyse unternommenen Programmierungen und  $t_{R_i}$  die  $i$ -te programmierte Retentionszeit der Komponente (in Minuten) bedeuten. Sofern keine Programmierung erfolgt, ist  $n = 0$  und  $i = 1$ . Das ist der Normalfall, und die in diesem Falle erhaltenen Daten wurden zur Zusammenstellung des Programms benützt. Natürlich ist jedes ( $F_c = \text{konst.}$ ) isothermisches Chromatogramm unter diesen Verhältnissen als Normalfall zu betrachten und zur Bereitung eines Programms geeignet.

Der zweite Zusammenhang lautet:

$$t_{Rp} = \sum_{i=1}^{n+1} t_{R_i} \quad (4)$$

wobei  $t_{Rp}$  die programmierte Retentionszeit der Komponente ist.

Weiter wird ein Beispiel einer Programmierung in Wasserstoff-Trägergas vorgeführt. Jeder Parameter der im Normalfall ausgeführten Messungen wurde übernommen und die dort erhaltenen Daten bzw. die daraus errechneten Werte unmittelbar benützt. Zur besseren Übersicht der Programmierung wurden diese Daten in Tabelle I zusammengefasst.

TABELLE I

DATEN EINER PROGRAMMIERUNG MIT WASSERSTOFF ALS TRÄGERGAS

$p_{bc}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$p_{ki}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$p_{bc}/p_{ki}$	$j$	$F_c$ (ml/min)	$jF_c$ (ml/min)
1.35	1.01	1.35	0.857	84.5	72.42
1.50	1.01	1.49	0.792	125.0	99.00
1.70	1.01	1.69	0.728	190.0	138.32
2.00	1.03	1.95	0.655	307.0	201.09
2.20	1.06	2.08	0.623	395.0	246.09
2.50	1.10	2.28	0.580	515.0	298.70

Die Retentionszeit des *p*-Nitroäthylbenzols ergab sich in Normalfall der unter optimalen Verhältnissen ausgeführten Analyse einer Probe, die auch Komponenten von niedrigen Siedepunkten enthielt für 18.8 Minuten, ein Netto-Retentionsvolumen für 1351.0 ml Wasserstoff. Für  $t_c$  wurden 0.03 Minuten erhalten. Die Zielsetzung war, durch eine einzige Programmierung die Retentionszeit der Verbindung um 12 Minuten zu vermindern.

Mit Hilfe der Gleichungen (3) und (4) wurde hierzu folgendes Programm errechnet:

$$1351 = 0.857 \times 84.5 \times 2.8 + j_2 \cdot t_{R_3} \cdot F_{c_2} - 0.857 \times 84.5 \times 0.3$$

$$j_2 \cdot t_{R_3} \cdot F_{c_2} = 1170.0 \text{ ml}$$

Andererseits hingegen:

$$t_{R_p} = t_{R_1} + t_{R_2} = 6.8 = 2.8 + t_{R_2}$$

woraus

$$t_{R_2} = 4.0 \text{ min,}$$

so

$$j_2 \cdot F_{c_2} = \frac{1170.0}{4} = 292.5 \text{ ml/min}$$

Diesem Wert entspricht nach Tabelle I  $p_{be} = 2.50 \text{ kg/cm}^2$  Eintrittsdruck. Das errechnete Programm sagt folglich, dass der Eintrittsdruck  $p_{be} = 1.35 \text{ kg/cm}^2$  in 2.8 Minuten nach der Einwaage auf  $2.50 \text{ kg/cm}^2$  umgestellt werden muss. Durch diese Programmierung erhielt man das Chromatogramm b, in Fig. 1, während das Chro-

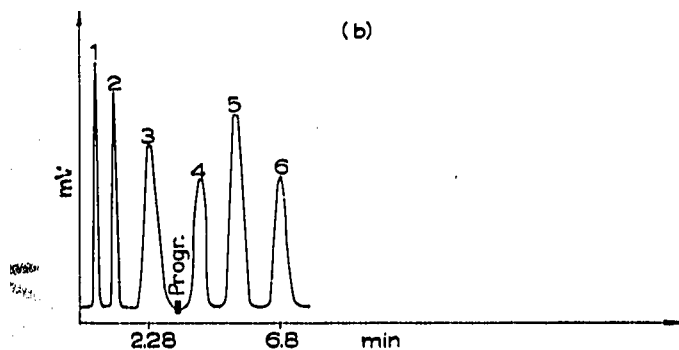
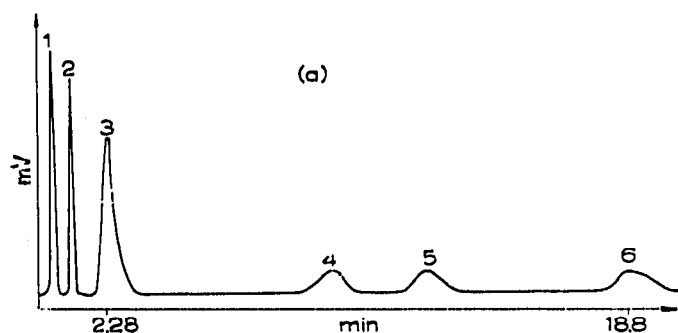


Fig. 1. Beispiel zur einfachen Programmierung. Trägergas: Wasserstoff.

matogramm a die Aufnahme derselben Probe im Normalfall darstellt. Die einzelnen Komponenten waren:

	Siedepunkt ( $^{\circ}\text{C}$ )
1. Benzol	80.08
2. Äthylbenzol	136.15
3. Anisol	155.00
4. Nitrobenzol	210.90
5. <i>o</i> -Nitroäthylbenzol	223.50
6. <i>p</i> -Nitroäthylbenzol	241.50

Die Chromatographischen Daten waren:

Detektor: Thermistor.

Brückenstrom: 20.0 mA.

Empfindlichkeit: 50–100 %.

Trägergas: Wasserstoff.

Eintrittsdruck des Trägergases:

(a) 1.35 kg/cm<sup>2</sup>

(b) 2.8 min. 1.35 kg/cm<sup>2</sup>, dann 2.50 kg/cm<sup>2</sup>.

Strömungsgeschwindigkeit vom Trägergas:

(a) 84.5 ml/min, bei 22.2 $^{\circ}$  gemessen bei 1.01 kg/cm<sup>2</sup> Austrittsdruck;

(b) 2.8 Minuten 84.5 ml/min bei 22.2 $^{\circ}$  und 1.01 kg/cm<sup>2</sup> Austrittsdruck, dann 515.0 ml/min bei 22.2 $^{\circ}$  und 1.10 kg/cm<sup>2</sup> Austrittsdruck.

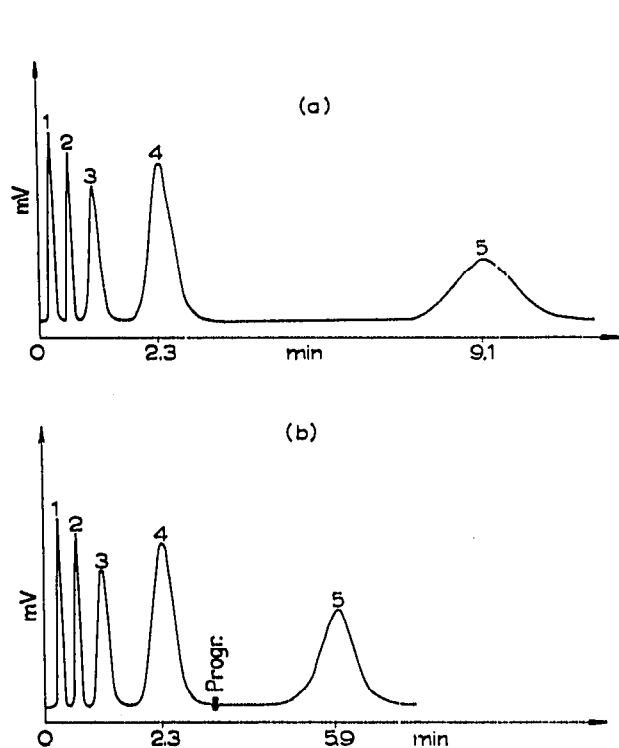


Fig. 2. Beispiel zur einfachen Programmierung. Trägergas: Stickstoff.

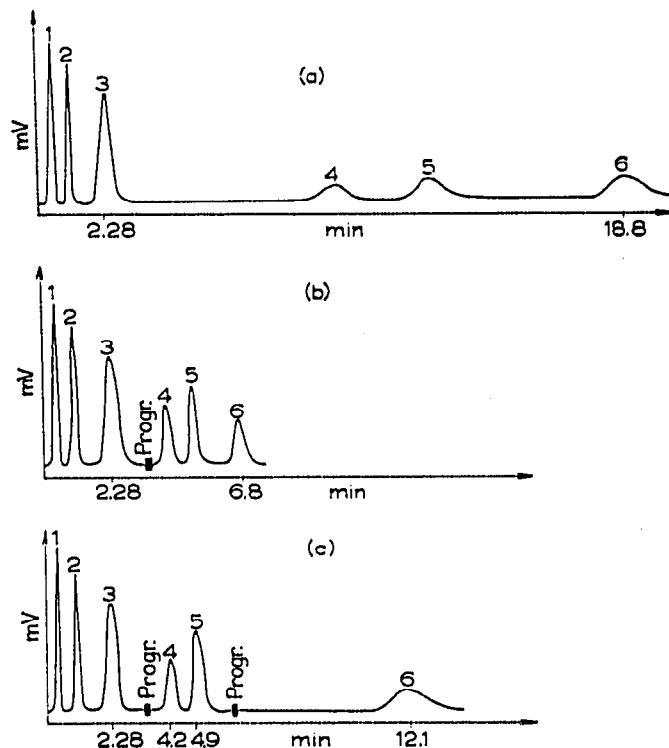


Fig. 3. Einfache Programmierung (b). Zweimalige Programmierung (c). Trägergas: Wasserstoff.

Kolonnenfüllung: 20 g % Carbowax 1550 auf Celite 545 Träger von 0.2 mm Korngrösse.

Verdampfertemperatur: 225.0°.

Temperierung: 170.0° ± 0.1°.

Einwaage: 8.0 µl.

Empfindlichkeit des Kompensografs: 0.1 mV/cm.

Geschwindigkeit des Papiers: 1.25 cm/min.

Von den zahlreichen Chromatogrammen diene als Beispiel eine Programmierung in Stickstoff-Trägergas (Fig. 2) und eine doppelte, zuerst beschleunigende, dann verlangsamende Programmierung (Fig. 3). Die Komponenten in Fig. 2 sind: (1) Aceton; (2) Benzol; (3) Toluol; (4) Äthylbenzol; (5) Anisol. Die Komponenten in Fig. 3 entsprechen denen in Fig. 1.

Unsere Erfahrungen zeigten, dass die Ergebnisse den Erwartungen entsprechen und wir hoffen, dass sich diese Methode in der Analyse gut bewähren wird. Wir haben mit der analytischen Anwendung begonnen; es sind auch Versuche zur Verbindung der programmierten Aufheizung und der Programmierung des Eintrittsdrucks des Trägergases im Gang.

Wir danken Prof. J. JANÁK, Brno (ČSSR) für seine wertvollen Ratschläge und Frl. ÉVA ANTAL für ihre Hilfe bei den Experimenten.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die gaschromatographische Trennung von Gemischen von Komponenten sehr entfernter Siedepunkte lässt sich an gewöhnlichen isothermischen Geräten durch Programmierung des Eintrittsdruckes des Trägergases ausführen. Es werden Zusammenhänge zur Errechnung des Programmierens gegeben.

#### SUMMARY

Mixtures of substances which differ greatly in boiling point can be separated by gas chromatography using common isothermal apparatus by programming the inlet pressure of the carrier gas. Relationships enabling the calculation of the method of programming are given.

#### LITERATUR

- 1 L. SZEPESY, *Gázkromatográfia*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963.
- 2 A. A. ZHUKHOVITSKIĬ, O. V. ZOLOTAREVA, V. A. SOKOLOV UND N. M. TURKEL'TAUB, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 77 (1951) 435.
- 3 J. GRIFFITHS, D. JAMES UND C. PHILLIPS, *Analyst*, 77 (1952) 897.
- 4 E. VAMOS (Herausgeber), *Kromatográfia*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1959.
- 5 G. SCHAY, *A gázkromatográfia alapjai*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1961.
- 6 M. MORGANTINI, *Boll. Lab. Chim. Provinciali (Bologna)*, 13 (1962) 545.